



TITLE:

CONFORMATIONS OF SOME BASIC VINYL POLYMERS IN DILUTE SOLUTIONS(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Uchiyama, Hiroyasu

CITATION:

Uchiyama, Hiroyasu. CONFORMATIONS OF SOME BASIC VINYL POLYMERS IN DILUTE SOLUTIONS. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-06-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211299>

RIGHT:

氏 名	内 山 敬 康
	うち やま ひろ やす
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 67 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 6 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	CONFORMATIONS OF SOME BASIC VINYL POLYMERS IN DILUTE SOLUTIONS (希薄溶液中における二、三の基礎的なビニル重合体の構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 倉 田 道 夫 教 授 田 村 幹 雄 教 授 桜 田 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、中性直鎖高分子の屈曲性あるいは遠く隔たった2個の鎖要素間に働く平均力と化学構造の関係を高分子希薄溶液論の立場から明らかにすることを目的とするものであって、局所的立体化学構造の効果をアタクチックポリスチレンおよびアイソタクチックポリスチレンを中心として研究し、また2種の構造単位よりなる高分子系の組成の効果をスチレンおよびメチルメタクリレートの統計的共重合体を中心として研究した結果をまとめたもので、5章からなっている。

まず緒論の第1章においては、高分子全体を含む広い視野からみたビニル重合体の特質および高分子希薄溶液論の現状とその問題点がのべられている。高分子の本質は、分子の内部回転の自由度が大なるため多数の空間配位をとり得る可能性にあることを指摘し、分子内に働く平均力が強くかつ鎖にそって規則的である場合は剛体構造をとり、それが弱いか無視できる様な場合はランダム・コイルの状態をとることをのべている。また前者は媒体の物理的状態によっては後者に転換するゆえランダム・コイルが高分子の基本的状態として重要なことが強調されている。ビニル重合体は一般にランダム・コイルの状態にあり、真珠首飾模型とよばれる等価な自由屈曲鎖でおきかえて考えられる。溶質間の相互作用のない理想状態では、鎖の平均配位は原子価角の制限、内部回転の束縛などの近距離相互作用を表わすと同時に、ひろがりの実験から直接求められるパラメータ $A (= a/\sqrt{Mo})$ 、ただし a は等価ボンド長、 Mo はセグメントの分子量である) で記述され、構造単位の立体構造の規則性の度合、あるいは構造単位の化学構造が鎖の屈曲性に与える影響は A の大小により判定され得る事を記し、また鎖の立体規則性を表わす指標として光学的セグメントの分極率の非等方性が有効であるとのべている。分子が非理想状態にある時、その非理想性は互いに隔たった2個のセグメント間のクラスター積分 β で記述される。実験値の比較には $B (= \beta/Mo^2)$ が用いられ、さらに鎖の配位あるいは分子間相互作用の理想状態からのずれは A , B および分子量 M の関数 $Z (= (3/2\pi)^{3/2} \cdot BA^{-3} M^{1/2})$ の級数展開形で表現されるが、閉じた形の表現がないため非理想状態の実験値から A , B を分離して求めることが困難であり実験的方法を確立することの重要性をのべている。

最後にラジカル共重合反応速度論について記し、共重合体の研究の出発点として統計的共重合体が最も適当であることを示している。

第2章では、高分子の分子量、ひろがり、第2ビリアル係数および光学的非等方性を求める方法を述べている。まず非等方性セグメントよりなる高分子希薄溶液の光散乱の一般理論の計算および結果を示し、理論の結果を応用して偏光光散乱測定よりセグメントの非等方性を評価する方法を記述し、非等方性を考慮しないと分子量は過大評価されひろがりは極端に過小評価されると結論している。さらに光散乱測定、浸透圧測定、アーチバルド超遠心法、粘度測定、屈折率および屈折率の濃度勾配測定等の原理と方法をのべ、7種の有機溶媒についての光散乱測定結果および同一試料の光散乱法、超遠心法による実験結果を示し、両法で求めた分子量および第二ビリアル係数が定量的に一致することが示されている。

第3章では、アタクチックポリスチレンに関する実験結果を記している。熱重合、分別沈殿の過程を経て調整された3万から400万にわたる分子量をもつ試料について、5種の有機溶媒中での高分子のひろがり、極限粘度数、浸透圧の測定がなされ、その結果の解析から；(1) A は 0.71×10^{-8} で、自由回転鎖の2.35倍大きく、かなり屈曲性に乏しい；(2) セグメントの分子量の下限は830で等価ボンド長の下限は 20\AA である；(3) ひろがりの膨張係数の Z 依存性は Ptitsyn 理論が実験と定量的に一致し、分子内および分子間相互作用を共に説明できる B 値が評価されたが、良溶媒中での実験から A , B を別々に評価することは関数形が適当でないため困難である。Kurata-Stockmayer-Fixman 理論では Z の大なる程 B が過小評価されるが、分子量のあまり大きくない領域での実験から A を求めるには便利であることが結論されている。

第4章では、アイソタクチックポリスチレンの実験結果を記している。従来の研究を総括し、その基本的欠陥は結晶性高分子を充分溶解しうる良溶媒が見出されず、規則性の高い試料の測定が不可能であったことを指摘している。著者はモノクロロベンゼンが溶媒として適当であることを見出し、また特殊な分別法を用いて高い規則性をもつ区分の分離に成功している。光散乱の測定より、結晶性の高い画分の光学セグメントの異方性がアタクチックポリスチレンの100倍も大きく、みかけのひろがりか負の値をとることを示し、この異常性が先にのべた理論により定量的に説明されることが示されている。さらに規則性分子の光学異方性は、 25° から 82° にわたって温度と共に急激に減小するがアタクチックポリスチレンでは変化のないことから、アイソタクチック構造では隣り合うベンゼン核同士の相互作用が大きく、主鎖とベンゼン核をつなぐ $C-C$ ボンドのまわりの回転が束縛されることが異常に大きな光学異方性の原因であるとのべ、結晶状態でのヘリックス構造が溶液中で部分的に保存される可能性を示すものと考えている。同時に規則性の高い分子ほど A の値は大きく、鎖の屈曲性は悪くなるため、第2ビリアル係数も小さくなることを示している。

第5章においては、スチレンとメチルメタクリレート of 統計的共重合体に関する実験結果が記されている。著者は試料が備えねばならない条件として；(1) 2個のホモポリマーの物性がよく研究されている；(2) 分子内単量体結合様式が簡単に特性づけられ、試料が組成、結合様式に関して均一である；(3) 組成比の異なる共重合体が任意に合成できる；(4) 組成によらず分子量のみによる分別が可能であることなどを指摘し、これらを満たすスチレンとメチルメタクリレート共重合体として、広い分子量範囲をおおい組

成の全域にわたる 68 種の共重合体を調整している。これらの試料を用いて、第 3 章で発展した方法に従い、光散乱および極限粘度数の測定より A, B の組成依存性を求めている。特に中間組成をもつ共重合体は、2 個のホモポリマーより鎖はかたく溶媒との親和性の大きくなることを見出し、分子鎖中のスチレン-メチルメタクリレート連鎖の側鎖間の立体障害が大きかつ分子種相互の熱力学的相互作用の大きくなることを結論している。

論文審査の結果の要旨

高分子物性と分子構造の関係については、従来より種々の研究が行なわれてきているが、なお明らかにされていない問題が多い。著者の研究は粘度、浸透圧、にがり度など高分子希薄溶液の諸物性を、二、三のビニル重合体について測定し、これらと分子構造の関係を詳細に検討したものである。

高分子希薄溶液の性質が、究極的には高分子鎖の屈曲性と鎖員間の排除体積の二つの因子によって支配されることは、従来の研究からほぼ明らかにされていたが、なお定量的に未解決の点があった。その一つは、溶液粘度あるいは散乱光強度の測定値からみちびかれる鎖員間排除体積の大きさが、浸透圧第 2 ビリアル係数からみちびかれる値と一致しない点であった。著者は代表的な無定形高分子である アタクチック・ポリスチレンについて、重合度、温度、溶媒を広範囲に変えた測定を行ない、それにもとづいて従来の解析法を検討し、上記の不一致は Ptitsyn の排除体積理論をもちいば解消することを明らかにした。この結論は高分子希薄溶液の性質の解析法を確立する上に重要である。

著者はついでアイソタクチック・ポリスチレンの散乱光が偏光特性において顕著な異常を示すことを発見し、これが鎖構成要素の大きな光学的異方性にもとづいたものであることを実験および理論によって明らかにした。アイソタクチック鎖における隣り同士のベンゼン環の相互作用がこの異常性の原因であると、結晶状態でのヘリックス構造が溶液中でも部分的に保存されるものと結論した。著者の提出している散乱光の偏光特性の解析法は溶液中の高分子構造を研究する一つの有用な手段を提供したものである。

最後に、著者はスチレンとメチルメタクリレートのランダム共重合体について、分子量および共重合組成比を広範囲に変えた測定を行ない、この共重合体の屈曲性および鎖員間排除体積が、ともに組成に対して加算的にならず、中間組成のもので極大値を示すことを見出した。

以上の研究によって、著者は希薄溶液の諸性質から溶液中の高分子鎖の構造がかなり精密に決定できることを実証したわけである。この種の構造上の知見は希薄溶液以外の状態における高分子物性を分子論的に理解する上にも重要なものであり、この研究によってえられた成果は学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。